

頭足類墨囊之研究現況及應用



侯雅雯、高淑雲、吳純衡

水產試驗所水產加工組

前言

魷魚、烏賊及章魚等，其墨囊內的墨汁含有酸性多醣與胜肽複合物 (complex of acidic polysaccharide and peptide)，研究發現墨汁多醣具有抗菌、抗氧化及抑制 UV 所誘導的細胞損傷，具有保護細胞的作用 (Liu, 2013)。此外，墨汁中亦含豐富的牛磺酸 (taurine)、羥脯胺酸 (hydroxyproline)、天門冬胺酸 (aspartic acid)、麸胺酸 (glutamic acid)、丙胺酸 (alanine)、白胺酸 (leucine) 及精胺酸 (arginine) 等 (Shirai et al., 1997)。據文獻指出，牛磺酸具有多種機能性，包括：調節血液中的膽固醇、保護神經元、肝臟細胞、視網膜及促進大腦發育等 (Suzuki et al., 1987)。然，在加工過程中所產生的墨囊，大多未作有效利用，非常可惜。期待未來能透過各種處理方式，將墨囊作多元應用在食品產業、水產養殖、醫療或工業等方面，不僅能達成減少廢棄物之目的，亦可提高其附加價值。

墨囊之生理活性

研究指出，墨囊中的墨汁具有抗菌

(Sadok et al., 2004)、止血 (Xie et al., 1994)、抗腫瘤 (Sasaki et al., 1997; Chen et al., 2010)、抗氧化 (Liu et al., 2011; Lei et al., 2007) 等多項生理活性。

許等 (1986) 從墨汁中抽取抗菌物質，發覺其經加熱處理後抑菌效果亦不會被破壞；並指出烏賊墨汁具有抗癌、抗菌、抗氧化、止血之功能性。鄭等 (2014) 使用有機溶劑進行萃取及分離墨汁中的多醣，發現甲醇、乙醇兩種萃取物與墨汁多醣對測試菌株，如：金黃色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、沙門氏桿菌 (*Salmonella typhimurium*)、大腸桿菌 (*Escherichia coli*)、腸炎弧菌 (*Vibrio parahaemolyticus*) 均有明顯的抑菌環出現，其中以 200 mg/ml 墨汁多醣對腸炎弧菌之抑菌環最大 (38.2 ± 0.1 mm)，而正己烷與丙酮萃取物則無明顯抑菌環產生。結核分歧桿菌 (*Mycobacterium tuberculosis*) 是造成肺結核的重要致病菌，由實驗結果可知，64 μ g/ml 的墨汁甲醇萃取物能有效降低菌數至 14 CFU/ml，抑制活性由最低抑菌濃度 (minimum inhibitory concentration, MIC) 判定，若 MIC 小於 100 μ g/ml，則代表萃取物的抑制活性具顯著的效果，故墨汁之甲醇萃取物具有抑制結核分歧

桿菌之活性，有潛力當作抗肺結核之藥物 (Ravichandiran et al., 2013)。

據《本草拾遺》記載：烏賊墨汁可治「血刺心痛」。現代醫學臨床亦證明以烏賊墨汁製成之止血劑，效果顯著且無副作用。墨囊中的墨汁具促凝血的功效，可縮短血漿凝固的時間；測試章魚 (*Octopus vulgaris*) 和目烏賊 (*Sepia aculeate*) 墨汁的血漿凝結性，顯示目烏賊墨汁具促凝血的性質，可在 3 分鐘內將雞血漿凝固，而其他的樣品則需要至少 5 分鐘才能形成凝塊 (Vennila, 2010)。

烏賊墨汁具刺激和增強巨噬細胞活性之功效，可用以研製抗癌藥物。研究顯示，墨汁多醣 (squid ink polysaccharides, SIPs) 可以抑制人類肝癌細胞株 (HepG2) 之侵襲及遷移。此外以雞胚胎尿絨毛模式 (chick embryo chorioallantoic membrane, CAM) 進行血管新生動物實驗，顯示 SIPs 可抑制血管新生。綜上結果可知，墨汁具防止癌細胞轉移之潛力 (Chen, 2010)。

據鄭的研究指出 (2014)，從魷魚墨囊萃取之多醣具有良好的抗氧化活性，因黑色素具有清除體內自由基、抗氧化、調整血脂、抗腫瘤及美容等作用，經臨床實驗證明，經常食用含黑色素之食物，可調節人體生理功能、刺激內分泌系統、促進唾液分泌與腸胃消化以及增強造血功能，對延緩老化也有一定的功效。墨囊中的 SIPs 具有抑制以 UV 誘導產生 H_2O_2 造成之細胞氧化傷害，亦可清除氫氧自由基及 DPPH (α , α -diphenyl- β -picrylhydrazyl) 自由基，具有很強的還原力 (Liu, 2013)。

應用於食品的保鮮

在水產品的保鮮上，發現去除黑色素的墨汁可有效地延長黃鱔在冷藏溫度下的半衰期，並抑制腐敗菌的生長，且抑菌的範圍非常廣泛，具有開發成水產品天然保鮮劑的潛力 (Shi et al., 2013)。

由於墨囊具有腥臭味及其顏色的關係，常造成使用上的瓶頸，Benjakul (2013) 將墨汁以離心方式去除了其中的黑色素，稱為非黑色素部分 (melanin-free ink, MFI)，除了得知其抗氧化能力佳，另外還測試熱穩定性，發現於 90°C 下其清除 DPPH 自由基能力仍維持不變；將 MFI 以超過濾技術區分成三個不同的分子量範圍 (小於 3 KDa、3–10 KDa 及大於 10 KDa)，得知分子量小於 3 KDa 的 MFI，其抗氧化力最高，未來可用以解決食品油脂氧化的問題，提高油脂之安定性。

相關專利介紹

據日本專利 (2009-137896) 指出，墨囊中的墨汁能顯著性降低血清中尿酸濃度，可預防和治療高尿酸血症。日本專利 (2009-024065) 由墨囊中純化出的黑色素是可食性的天然色素，用來當作接觸食物的包材或直接印刷在食品上都是相當安全的。日本專利 (2013-070695) 將墨囊中的墨汁與煮沸豆漿混合均勻後，加入鹽鹵後沉澱，產生墨汁豆腐，是良好的營養補充品。此外，亦有一篇專利 (1997-176028) 特別引人注目，即「口服型白髮黑化劑」，它是以墨汁、銀杏葉萃取物及鈣劑混合而成之藥丸，每顆重

量為 0.5 g，包括墨汁 25 mg、銀杏葉萃取物 15 mg 和鈣劑 20 mg，建議量為每人每日服用 6 顆；從烏賊墨汁提取的 *sepiomeranin*，具保護毛髮的功能，且無論是外用或內服皆具功效，在人體試驗中發現，不論是少年白或是老化產生的白髮，每天服用 5–6 粒藥丸，連續 1 個月至 3 個月後，白髮的程度明顯減少，5 個月後，甚至具染髮般之效果，白髮變得不明顯，這個發現真是白髮人的福音！

墨囊在歐盟方面的專利包括了製備墨魚醬油 (KR20140119502A-2014)、具抗氧化功效之墨汁發酵液 (CN104109692A-2014)、墨汁肽聚醣 (CN102757476A-2012)、墨魚起司 (JPH10276671A-1998)、墨汁中可溶性黑色素 (CN102776238A-2012) 及天然黑色素 (CN102499389A-2012) 等。

醬油中添加紫米、黑豆及墨汁進行發酵，由於紫米內含的花青素及墨汁中的牛磺酸，使釀造之墨汁醬油具保健性，可應用於食品發酵產業。在製備具抗氧化功效之墨汁發酵液方面，以墨汁：水 (1：90–110) 為基質，添加 $MgSO_4$ 、 KH_2PO_4 及葡萄糖，調整 pH 7.0–7.4，滅菌冷卻後接種 1.8–2.2% 之枯草桿菌 (*Bacillus subtilis*) 菌液，發酵溫度 35–40°C，轉速 110–180 rpm/min，培養 48–55 小時後，以離心或過濾方式分離後即得。墨汁肽聚醣之製作方法，則是將墨汁均質後，以丙酮進行脫脂，用 Tris-HCl 緩衝液萃取，萃取液經離心，進行超過濾，再以酒精沉澱，去除蛋白質後，將酒精蒸發，再以離子交換樹脂和膠體層析進行分離純化，收集沖提液，進行冷凍乾燥，得到烏賊墨肽聚醣，此肽聚醣對人類的前列腺癌細胞

(DU-145、PC-3) 具有抑制效果，且隨肽聚醣濃度及作用時間增加而提高，可作為抗前列腺癌之潛力素材。另在製作墨魚起司時，配方包括了煙燻墨魚、墨汁及熔融狀態的起司，以 2：3：1 之比例混合，待凝固後成型，該產品具良好之風味及外觀。

墨汁中黑色素分成不溶性及可溶性部分，在製作不溶性色素方面，則是透過酵素進行水解，再加熱終止酵素反應，離心後之沉澱部分，再乾燥得到不溶性黑色素；而可溶性黑色素製備方式，先以冰水洗滌烏賊墨囊，將烏賊墨汁洗出，離心後去除上清液，得到沉澱部分，沉澱物以真空冷凍乾燥處理，此為不溶性黑色素粗產物，再將之與鹼液反應，以超音波震盪處理，再離心分離，取出上清液進行真空冷凍乾燥，得到可溶性烏賊墨黑色素，可應用於抗氧化產品之產製。

結語

根據上述之文獻可知，墨囊中之墨汁具有良好的生理活性，如抗氧化、抗腫瘤、抗菌、止血等保健功效。專利方面在墨汁醬油、墨汁豆腐、墨汁天然黑色素、具抗氧化力之墨汁發酵液及口服型白髮黑化劑等亦有多元化的應用。不論是將墨汁直接添加在基質進行發酵作用 (醬油、發酵液)，或添加於豆漿中 (墨汁豆腐)，都能提高原本產品的價值，並賦予它們營養價值及保健功能。將墨汁中的黑色素進一步分離，分成黑色素及非黑色素部分，亦各有其功能，可透過各種調理方式，將之應用於不同的食品中，既可增加產品之多元性，亦可提高其應用廣度。